

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-154673

(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.Cl. H01L 21/304
B24B 37/00
C01F 17/00
C09K 3/14

(21)Application number : 09-207866

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.08.1997

(72)Inventor : YOSHIDA MASATO
MATSUZAWA JUN

(30)Priority

Priority number : 08258775 Priority date : 30.09.1996 Priority country : JP

(54) CERIUM OXIDE ABRASIVE MATERIAL AND SUBSTRATE POLISHING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To polish the polished surface of a substrate without making any mark on it by a method wherein slurry composed of medium and cerium oxide particles which is set smaller in maximum diameter than a specific value and dispersed into the medium is used as abrasive material.

SOLUTION: Cerium oxide particles are dispersed into water by a homogenizer, an ultrasonic dispersing device, and a ball mill besides a usual agitator. It is preferable that a wet dispersing device such as a ball mill, a vibration ball mill, a planetary ball mill, a medium agitating mill or the like is used to disperse cerium oxide particles of micro particles smaller than 1,μm in size. Slurry composed of water cerium oxide particles dispersed into formed on a semiconductor substrate where circuit elements and wiring patterns are formed, and the SiO₂ insulating layer formed on the semiconductor substrate is polished with cerium oxide abrasive material, whereby the rough surface of the SiO₂ insulating layer are turned smooth through all the surface of the substrate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-154673

(43)公開日 平成10年(1998) 6 月 9 日

(51)Int.Cl.⁵
H 0 1 L 21/304
B 2 4 B 37/00
C 0 1 F 17/00
C 0 9 K 3/14

識別記号

3 2 1

5 5 0

F I

H 0 1 L 21/304

B 2 4 B 37/00

C 0 1 F 17/00

C 0 9 K 3/14

3 2 1 P

H

A

5 5 0 D

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-207866

(22)出願日 平成9年(1997) 8 月 1 日

(31)優先権主張番号 特願平8-258775

(32)優先日 平 8 (1996) 9 月30日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 吉田 誠人

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 松沢 純

茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法

(57)【要約】

【課題】 S i O₂絶縁膜等の被研磨面を傷なく研磨する酸化セリウム研磨剤を提供する。

【解決手段】 T E O S - C V D法で作製したS i O₂絶縁膜を形成させたS i ウエハを、酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーの最大粒子径が1 0 0 0 n m以下であるスラリーの研磨剤で研磨する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーの最大粒子径が1000nm以下であるスラリーを含む酸化セリウム研磨剤。

【請求項2】 スラリーが分散剤を含む請求項1記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項3】 媒体が水である請求項1又は2記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項4】 分散剤が水溶性有機高分子、水溶性陰イオン性界面活性剤、水溶性非イオン性界面活性剤及び水溶性アミンから選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項5】 スラリーのpHが7以上10以下のスラリーである請求項1～4各項記載の酸化セリウム研磨剤。

【請求項6】 請求項1～5各項記載の酸化セリウム研磨剤で所定の基板を研磨することを特徴とする基板の研磨法。

【請求項7】 所定の基板がSiO₂絶縁膜が形成された基板である請求項6記載の基板の研磨法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置の製造工程において、プラズマ-CVD、低圧-CVD等の方法で形成されるSiO₂絶縁膜等無機絶縁膜層を平坦化するための化学機械研磨剤としてコロイダルシリカ系の研磨剤が一般的に検討されている。コロイダルシリカ系の研磨剤は、シリカ粒子を四塩化珪酸を熱分解する等の方法で粒成長させ、アンモニア等のアルカリ金属を含まないアルカリ溶液でpH調整を行って製造している。しかしながら、このような研磨剤は無機絶縁膜の研磨速度が十分な速度を持たず、実用化には低研磨速度という技術課題がある。

【0003】一方、フォトリソ用ガラス表面研磨として、酸化セリウム研磨剤が用いられている。酸化セリウム粒子はシリカ粒子やアルミナ粒子に比べ硬度が低く、したがって研磨表面に傷が入りにくいことから仕上げ鏡面研磨に有用である。また、酸化セリウムは強い酸化剤として知られるように化学的活性な性質を有している。この利点を活かし、絶縁膜用化学機械研磨剤への適用が有用である。しかしながら、フォトリソ用ガラス表面研磨用酸化セリウム研磨剤をそのまま無機絶縁膜研磨に適用すると、そのため絶縁膜表面に目視で観察できる研磨傷が入ってしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、SiO₂絶縁膜等の被研磨面を傷なく研磨することが可能な酸化セリウム研磨剤及び基板の研磨法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化セリウム研磨剤は、酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーの最大粒子径が1000nm以下であるスラリーを含むものである。

【0006】本発明の基板の研磨法は、上記の酸化セリウム研磨剤で所定の基板を研磨することを特徴とするものである。

【0007】本発明は、酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーの最大粒子径が1000nm以下であるスラリーを使用することにより、SiO₂絶縁膜等の被研磨面に傷をつけることなく研磨できることを見出したことによりなされたものである。

【0008】

【発明の実施の形態】一般に酸化セリウムは、炭酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩等のセリウム化合物を焼成することによって得られる。TEOS-CVD法等で形成されるSiO₂絶縁膜は1次粒子径が大きく、かつ結晶歪が少ないほど、すなわち結晶性がよいほど高速研磨が可能であるが、研磨傷が入りやすい傾向がある。そこで、本発明で用いる酸化セリウム粒子は、あまり結晶性を上げないで作製される。また、半導体チップ研磨に使用することから、アルカリ金属およびハロゲン類の含有率は1ppm以下に抑えることが好ましい。

【0009】本発明において、酸化セリウム粒子を作製する方法として焼成法が使用できる。セリウム化合物の酸化温度が300℃であることから、焼成温度は350℃以上900℃以下が好ましい。

【0010】本発明における酸化セリウムスラリーは、上記の方法により製造された酸化セリウム粒子を含有する水溶液又はこの水溶液から回収した酸化セリウム粒子、水及び必要に応じて分散剤となる組成物を分散させることによって得られる。ここで、酸化セリウム粒子の濃度には制限は無いが、懸濁液の取り扱い易さから0.5～10重量%の範囲が好ましい。また分散剤としては、金属イオン類を含まないものとして、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、ポリビニルアルコール等の水溶性有機高分子類、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の水溶性陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート等の水溶性非イオン性界面活性剤、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水溶性アミン類などが挙げられる。これらの分散剤の添加量は、スラリー中の粒子の分散性及び沈降防止性などから酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部から5重量部の範囲が好ましく、その分散効果を高めるためには分散処理時に分散機の中に粒子と同時に入れることが好ましい。

【0011】これらの酸化セリウム粒子を水中に分散さ

せる方法としては、通常の攪拌機による分散処理の他に、ホモジナイザー、超音波分散機、ボールミルなどを用いることができる。特に酸化セリウム粒子を $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子として分散させるためには、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、媒体攪拌式ミルなどの湿式分散機を用いることが好ましい。また、スラリーのアルカリ性を高めたい場合には、分散処理時又は処理後にアンモニア水などの金属イオンを含まないアルカリ性物質を添加することができる。

【0012】本発明の酸化セリウム研磨剤は、上記スラリーをそのまま使用してもよいが、N、N-ジエチルエタノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン等の添加剤を添加して研磨剤とすることができる。

【0013】本発明の酸化セリウム研磨剤が使用される無機絶縁膜の作製方法として、定圧CVD法、プラズマCVD法等が挙げられる。定圧CVD法による SiO_2 絶縁膜形成は、 Si 源としてモノシラン： SiH_4 、酸素源として酸素： O_2 を用いる。この SiH_4 - O_2 系酸化反応を 400°C 程度以下の低温で行わせることにより得られる。高温リフローによる表面平坦化を図るためにリン： P をドーブするときには、 SiH_4 - O_2 - PH_3 系反応ガスを用いることが好ましい。プラズマCVD法は、通常の熱平衡下では高温を必要とする化学反応が低温でできる利点を有する。プラズマ発生法には、容量結合型と誘導結合型の2つが挙げられる。反応ガスとしては、 Si 源として SiH_4 、酸素源として N_2O を用いた SiH_4 - N_2O 系ガスとテトラエトキシシラン（TEOS）を Si 源に用いたTEOS- O_2 系ガス（TEOS-プラズマCVD法）が挙げられる。基板温度は 250°C ~ 400°C 、反応圧力は $67\sim 400\text{Pa}$ の範囲が好ましい。このように、本発明の SiO_2 絶縁膜にはリン、ホウ素等の元素がドーブされていても良い。

【0014】所定の基板として、半導体基板すなわち回路素子と配線パターンが形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された段階の半導体基板等の半導体基板上に SiO_2 絶縁膜層が形成された基板が使用できる。このような半導体基板上に形成された SiO_2 絶縁膜層を上記酸化セリウム研磨剤で研磨することによって、 SiO_2 絶縁膜層表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨布にはスラリーが溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体飛び出さない様に 100rpm 以下の低回転が好ましく、半導体基板にかかる圧力は研磨後に傷が

発生しない様に $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。研磨している間、研磨布にはスラリーをポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨布の表面が常にスラリーで覆われていることが好ましい。

【0015】研磨終了後の半導体基板は、流水中で良く洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。このようにして平坦化された SiO_2 絶縁膜層の上に、第2層目のアルミニウム配線を形成し、その配線間および配線上に再度上記方法により SiO_2 絶縁膜を形成後、上記酸化セリウム研磨剤を用いて研磨することによって、絶縁膜表面の凹凸を解消し、半導体基板全面に渡って平滑な面とする。この工程を所定数繰り返すことにより、所望の層数の半導体を製造する。

【0016】本発明の酸化セリウム研磨剤は、半導体基板に形成された SiO_2 絶縁膜だけでなく、所定の配線を有する配線板に形成された SiO_2 絶縁膜、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトリソ・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザー用LEDサファイア基板、 SiC 、 GaP 、 GaAs 等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を研磨するために使用される。このように本発明において所定の基板とは、 SiO_2 絶縁膜が形成された半導体基板、 SiO_2 絶縁膜が形成された配線板、ガラス、窒化ケイ素等の無機絶縁膜、フォトリソ・レンズ・プリズム等の光学ガラス、ITO等の無機導電膜、ガラス及び結晶質材料で構成される光集積回路・光スイッチング素子・光導波路、光ファイバーの端面、シンチレータ等の光学用単結晶、固体レーザー単結晶、青色レーザー用LEDサファイア基板、 SiC 、 GaP 、 GaAs 等の半導体単結晶、磁気ディスク用ガラス基板、磁気ヘッド等を含む。

【0017】

【実施例】

（酸化セリウム粒子の作製：その1）炭酸セリウム水和物（99.9%）600gを白金製の容器に入れ、 400°C で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。透過型電子顕微鏡で観察したところ粒子は 5nm から 10nm の一次粒子が全数の90%以上であった。

【0018】（酸化セリウム粒子の作製：その2）炭酸セリウム水和物（99.9%）600gを白金製の容器に入れ、 600°C で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。透過型電子顕微鏡で観察したところ粒子は 10nm を超え

つ100nm未満の一次粒子が全数の90%以上であった。

【0019】(酸化セリウム粒子の作製: その3) 炭酸セリウム水和物(99.9%)600gを白金製の容器に入れ、800℃で2時間空气中で焼成することにより黄白色の粉末を得た。この粉末をX線回折法で相同定を行ったところ酸化セリウムであることを確認した。透過型電子顕微鏡で観察したところ粒子は100nmから300nmの一次粒子が全数の90%以上であった。

【0020】(酸化セリウムスラリーの作製) 上記3種類の酸化セリウム粉末80gを脱イオン水800g中に分散して、これにポリアクリル酸アンモニウム塩8gを添加後、遊星ボールミル(フリッチェ社製、商品名P-5型)を用いて2300rpmで30分間分散処理を施すことにより、乳白色の酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーpHはそれぞれ9.7と9.1と9.2であった。スラリーの粒度分布を調べたところ(Master Sizer製)、平均粒子径がそれぞれ300nmと260nmと270nm小さく、その半値幅もともに300nmと比較的分布も狭いことがわかった。また、最大粒子径はそれぞれ900、800、700nmと1ミクロン以上の大きな凝集体が含まれていないことを確認した。

【0021】(絶縁膜層の研磨) 保持する基板取り付け用の吸着パッドを貼り付けたホルダーにTEOS-プラズマCVD法で作製したSiO₂絶縁膜を形成させたSiウエハをセットし、多孔質ウレタン樹脂製の研磨パッドを貼り付けた定盤上に絶縁膜面を下にしてホルダーを載せ、さらに加工加重が160g/cm²になるように重しを載せた。定盤上に上記3種類の酸化セリウムスラリー(固形分: 2.5wt%)を35cc/minの速

度で滴下しながら、定盤を30rpmで3分間回転させ、絶縁膜を研磨した。研磨後ウエハをホルダーから取り外して、流水で良く洗浄後、超音波洗浄機によりさらに20分間洗浄した。洗浄後、ウエハをスピンドライヤーで水滴を除去し、120℃の乾燥機で10分間乾燥させた。光干渉式膜厚測定装置を用いて、研磨前後の膜厚変化を測定した結果、この研磨によりスラリー作製の1、2、3のスラリーはそれぞれ200nm、240nm、640nmの絶縁膜が削られた。それぞれのスラリーの研磨後、ウエハ全面に渡って均一の厚みになっていることがわかった。また、目視では絶縁膜表面には傷が見られなかった。

【0022】比較例

炭酸セリウム水和物を350℃で焼成により粉末を合成した。X線回折法により同定したところ酸化セリウムであることがわかった。実施例と同一の方法でスラリーを作製した。そのpHは9.5と実施例のスラリーと同程度であったが、スラリーの粒度分布を調べたところ(Master Sizer製)、平均粒子径が500nmと大きく、その半値幅もともに600nmと比較的分布がブロードであることがわかった。また最大粒子径は1200nmと1ミクロン以上の大きい凝集体が含まれていた。また実施例と同様にTEOS-CVD法で作製したSiO₂絶縁膜を形成させたSiウエハについて研磨を行った。研磨条件は上記実施例と同一である。その結果、3分間の研磨により200nmの絶縁膜層が削れたが、目視で研磨傷が観察された。

【0023】

【発明の効果】本発明の研磨剤により、SiO₂絶縁膜等の被研磨面を傷つけることなく研磨することが可能となる。